

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

03.12.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2004年10月 5日  
Date of Application:

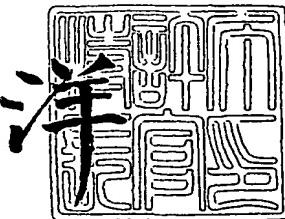
出願番号 特願2004-292599  
Application Number:  
[ST. 10/C] : [JP2004-292599]

出願人 日本化薬株式会社  
Applicant(s):

2005年 1月 21日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2004-3123345

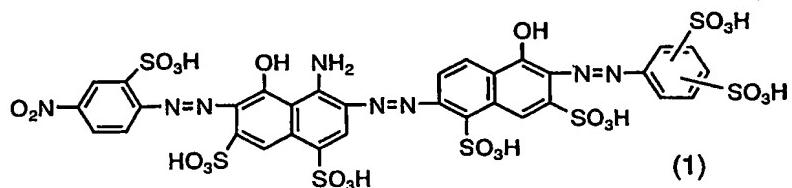
【書類名】 特許願  
【整理番号】 NKSE0020  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C09B  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都北区志茂3-26-8 日本化薬株式会社 機能化学品開発研究所内  
【氏名】 松井 貴彦  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都北区志茂3-26-8 日本化薬株式会社 機能化学品開発研究所内  
【氏名】 大野 博昭  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都北区志茂3-26-8 日本化薬株式会社 機能化学品開発研究所内  
【氏名】 白崎 康夫  
【特許出願人】  
【識別番号】 000004086  
【氏名又は名称】 日本化薬株式会社  
【代表者】 島田 紘一郎  
【電話番号】 03-3237-5234  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 010319  
【納付金額】 16,000円  
【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

下記式(1)で表されるトリスアゾ化合物またはその塩

【化 1】



【請求項 2】

請求項 1 に記載のトリスアゾ化合物またはその塩を少なくとも 1 種含むことを特徴とする  
インク組成物

【請求項 3】

請求項 2 に記載のインク組成物を用いるインクジェットプリント記録方法

【請求項 4】

請求項 3 に記載のインクジェットプリント方法における被記録材が情報伝達用シートである  
インクジェットプリント記録方法

【請求項 5】

情報伝達用シートが多孔性白色無機物を含有することを特徴とする請求項 4 に記載のイン  
クジェットプリント記録方法

【請求項 6】

請求項 2 に記載のインク組成物を装填したインクジェットプリンタ

【請求項 7】

請求項 1 に記載のトリスアゾ化合物またはその塩によって着色された着色体

## 【書類名】明細書

【発明の名称】トリスアゾ化合物又はその塩、インク組成物及び着色体

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、新規なトリスアゾ化合物またはその塩、これらを含有するインク組成物およびそれによる着色体に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

各種のカラー記録法の中でも代表的方法の一つであるインクジェットプリンタによる記録方法は、インクの小滴を発生させこれを種々の被記録材料（紙、フィルム、布帛等）に付着させ記録を行うものである。この方法は、記録ヘッドと被記録材料とが接触しないため音の発生が少なく静かであり、また小型化、高速化が容易という特長の為近年急速に普及しつつあり、今後とも大きな伸長が期待されている。

インクジェット記録方法には各種多様の方法があるが大略（A）連続式と（B）オンデマンド式があり、オンデマンド式には（B-1）ピエゾ式（ピエゾ素子の振動圧力を利用する）と（B-2）サーマル式（インクを加熱して発生する気泡圧力を利用する）がある。今後もインクジェットプリンタは更に（1）高精細化、（2）高速化に向かって改良され進歩していくものと思われる。この場合心臓部のプリントヘッドはますます微細化され、きわめて多数のヘッドを積層配置することになるものと思われる。

特に（B-1）サーマル式の場合、ヘッドを加熱し発泡させるためコゲーション（ヘッド部に有機、無機の化合物がコゲつきプリントをストップさせる現象）問題がますます重要視されてくる。この場合長期間の保存で水への安定溶解が求められ、インクに含有する色素は水への溶解度が高いこと、インクに添加される水溶性有機溶剤への溶解度が高いことが要求される。更にブラックの場合インク中の染料含有量が高く、一層高い溶解度が求められる。さらに形成される画像には耐光性、耐オゾンガス性、耐湿性等の画像堅牢性が求められている。

## 【0003】

耐オゾンガス性とは、通常耐オゾン性又は耐ガス性等とも呼ばれるが、空気中に存在する酸化作用を持つオゾンガスが記録紙中で染料に作用し、印刷された画像を変退色させるという現象に対する耐性のことである。オゾンガスの他にも、この種の作用を持つ酸化性ガスとしては、NO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>等が挙げられるが、これらの酸化性ガスの中でオゾンガスのがインクジェット記録画像の変退色現象をより促進させる主要原因物質とされている。特に、写真画質インクジェット専用紙の表面に設けられるインク受容層には、インクの乾燥を早め、また高画質でのにじみを少なくする為に、多孔性白色無機物を用いているものが多く、このような記録紙上でオゾンガスによる変退色が顕著に見られている。

この酸化性ガスによる変退色現象はインクジェット画像に特徴的なものであるため、耐オゾンガス性の向上は最も重要な課題の1つとなっている。

## 【0004】

種々の色相のインクが種々の染料から調製されているが、それらのうち黒色インクはモノカラーおよびフルカラー画像の両方に使用される重要なインクである。これら黒色インク用の染料として今日まで多くのものが提案されているが、市場の要求を充分に満足する製品を提供するには至っていない。溶解度が低い、耐水性や耐湿性が悪い、耐オゾンガス性が十分でない等の問題がある。また、同様に数多く提案されているアゾ含金色素の場合、金属イオンを含み人体への安全性や環境に対する配慮が十分でない、耐オゾンガス性が十分でない等の問題がある。

## 【0005】

近年最も重要な課題となっている耐オゾンガス性について改良されたインクジェット用黒色インク用色素化合物としては、例えば特許文献1に記載の化合物が挙げられる。しかし、これらの化合物の水への溶解性、耐オゾンガス性は市場要求を十分に満たすものではない。また、本発明の黒色インク用色素化合物に構造的に近似する化合物としては特許文献

2、3に記載の化合物が挙げられるが、市場の要求、特に耐オゾンガス性に関する要求を十分に満たしているものではない。

【特許文献1】特開2003-183545号公報

【特許文献2】特開昭62-109872号公報

【特許文献3】特開2003-201412号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は主としてブラックインクの主成分に用いるトリスアゾ染料に関する。水を主要成分とする媒体に対する溶解性が非常に高く高濃度染料水溶液及び高濃度のブラックインクを長期間保存した場合でも安定であり、ヘッド詰まりがなく安定した吐出性で長期のプリントができる。また印字された画像の濃度が高く、印字された画像の堅牢性、特に耐オゾンガス性に優れた黒色の記録画像を与え、また、合成が容易でありかつ安価である黒色インク用色素とそのインク組成物を提供する事を目的とする。

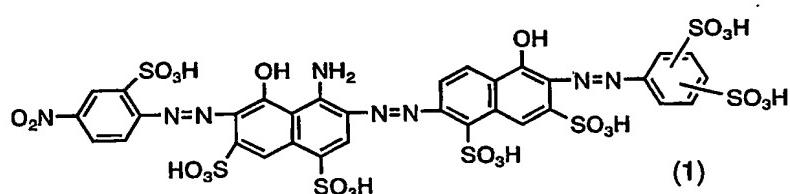
【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは前記したような課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明に至ったものである。即ち本発明は、

(1) 下記式(1)で表されるトリスアゾ化合物またはその塩、

【化1】



(2) (1)に記載のトリスアゾ化合物またはその塩を少なくとも1種含むことを特徴とするインク組成物、

(3) (2)に記載のインク組成物を用いるインクジェットプリント記録方法、

(4) (3)に記載のインクジェットプリント方法における被記録材が情報伝達用シートであるインクジェットプリント記録方法、

(5) 情報伝達用シートが多孔性白色無機物を含有することを特徴とする(4)に記載のインクジェットプリント記録方法、

(6) (2)に記載のインク組成物を装填したインクジェットプリンタ、

(7) (1)に記載のトリスアゾ化合物またはその塩によって着色された着色体、

に関する。

【発明の効果】

【0008】

本発明のアゾ化合物は水溶解性に非常に優れるので、インク組成物製造過程でのメンブランフィルターによるろ過性が良好であり、記録液の保存時の安定性や吐出安定性にも優れている。又、このアゾ化合物を含有する本発明のインク組成物は長期間保存後の結晶析出、物性変化、色変化等もなく、貯蔵安定性が良好である。又、本発明のアゾ化合物を含有するインク組成物は、インクジェット記録用、筆記用具用として用いられ、普通紙及びインクジェット専用紙に記録した場合の記録画像の印字濃度が高く、さらに各種堅牢性、特に耐オゾンガス性に優れている。マゼンタ、シアン及びイエロー染料と共に用いることで各種堅牢性に優れたフルカラーのインクジェット記録が可能である。このように本発明のインク組成物はインクジェット記録用ブラックインクとして極めて有用である。

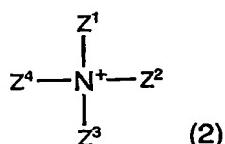
【発明を実施するための最良の形態】

## 【0009】

以下、本発明を詳細に説明する。式(1)で示される化合物の塩は、無機または有機の陽イオンの塩である。そのうち無機塩の具体例としては、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩およびアンモニウム塩が挙げられ、好ましい無機塩は、リチウム、ナトリウム、カリウムの塩およびアンモニウム塩であり、又、有機の陽イオンの塩としては例えば下記式(2)で示される化合物の塩があげられるがこれらに限定されるものではない。

## 【0010】

## 【化2】



## 【0011】

式(2)におけるZ<sup>1</sup>、Z<sup>2</sup>、Z<sup>3</sup>、Z<sup>4</sup>のアルキル基の例としてはメチル、エチル、n-ブロピル、イソブロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチルなどが挙げられ、ヒドロキシアルキル基の例としてはヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、4-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、2-ヒドロキシブチル基等のヒドロキシ(C1~C4)アルキル基が挙げられ、ヒドロキシアルコキシアルキル基の例としては、ヒドロキシエトキシメチル基、2-ヒドロキシエトキシエチル基、3-ヒドロキシエトキシプロピル基、2-ヒドロキシエトキシプロピル基、4-ヒドロキシエトキシブチル基、3-ヒドロキシエトキシブチル基等ヒドロキシ(C1~C4)アルコキシ(C1~C4)アルキル基が挙げられ、これらのうちヒドロキシエトキシ(C1~C4)アルキル基が好ましい。特に好ましいものとしては水素原子；メチル基；ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、4-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、2-ヒドロキシブチル基等のヒドロキシ(C1~C4)アルキル基；ヒドロキシエトキシメチル基、2-ヒドロキシエトキシエチル基、3-ヒドロキシエトキシプロピル基、2-ヒドロキシエトキシプロピル基、4-ヒドロキシエトキシブチル基、3-ヒドロキシエトキシブチル基、2-ヒドロキシエトキシブチル基等のヒドロキシエトキシ(C1~C4)アルキル基が挙げられる。

## 【0012】

式(2)のZ<sup>1</sup>、Z<sup>2</sup>、Z<sup>3</sup>、Z<sup>4</sup>の具体例を(表1)に示す。

## 【0013】

表1

化合物No.	Z <sup>1</sup>	Z <sup>2</sup>	Z <sup>3</sup>	Z <sup>4</sup>
1-1	H	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH
1-2	CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH
1-3	H	-CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>
1-4	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>
1-5	H	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	H	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH
1-6	CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	H	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH
1-7	H	-CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>
1-8	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>
1-9	CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH
1-10	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>

## 【0014】

一般式(1)で示される本発明のトリスアゾ化合物は、例えば次のような方法で合成することができる。また、各工程における化合物の構造式は遊離酸の形で表すこととする。す

なわち2-アミノ-5-ナフトール-1,7-ジスルホン酸とp-トルエンスルホニルクロライドとのアルカリ存在下での反応により得られる式(3)

【0015】

【化3】



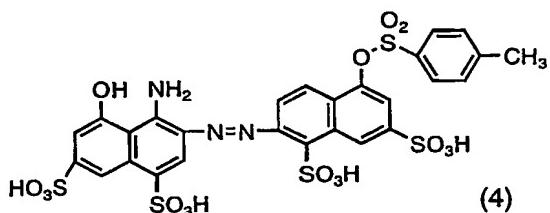
(3)

【0016】

で表される化合物を常法によりジアゾ化し、4-アミノ-5-ナフトール-1,7-ジスルホン酸と酸性下カップリング反応し、生成した式(4)

【0017】

【化4】



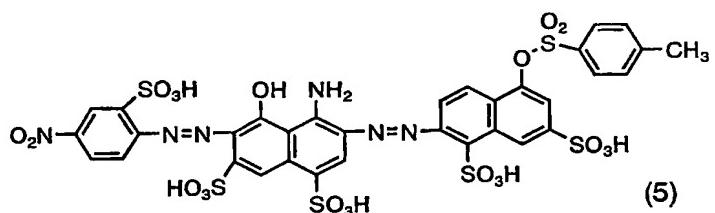
(4)

【0018】

で表される化合物に、2-アミノ-5-ニトロベンゼンスルホン酸を常法によりジアゾ化したものをカップリング反応させ、得られる式(5)

【0019】

【化5】



(5)

【0020】

で表される化合物をアルカリ条件下、加水分解し、式(6)

【0021】

【化6】



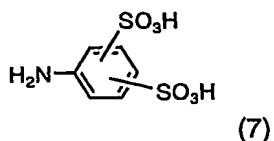
(6)

【0022】

で表される化合物を得る。この式(6)の化合物と一般式(7)

【0023】

## 【化7】



## 【0024】

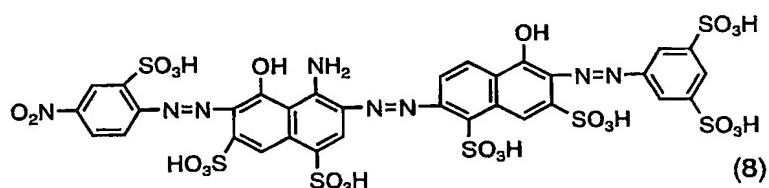
で表される化合物を常法によりジアゾ化したものとをカップリング反応させる事で、一般式（1）で表される本発明のアゾ化合物またはその塩を得ることができる。

## 【0025】

一般式（1）に示した化合物の好適な例として、具体的に下記の構造が挙げられる。

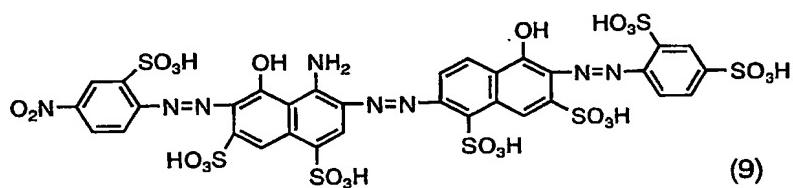
## 【0026】

## 【化8】



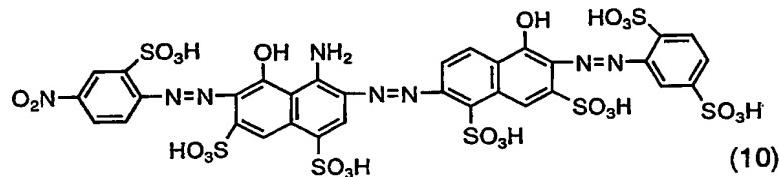
## 【0027】

## 【化9】



## 【0028】

## 【化10】



## 【0029】

2-アミノ-5-ナフトール-1,7-ジスルホン酸とp-トルエンスルホニルクロリドとのエステル化反応はそれ自体公知の方法で実施され、水性または水性有機媒体中、例えば20～100℃、好ましくは30～80℃の温度ならびに中性からアルカリ性のpH値で行うことが有利である。好ましくは中性から弱アルカリ性のpH値、たとえばpH7～10で実施される。このpH値の調整は塩基の添加によって実施される。塩基としては、たとえば水酸化リチウム、水酸化ナトリウムのごときアルカリ金属水酸化物、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムのごときアルカリ金属炭酸塩、酢酸ナトリウムのごとき酢酸塩などが使用できる。2-アミノ-5-ナフトール-1,7-ジスルホン酸とp-トルエンスルホニルクロリドは、ほぼ化学量論量で用いる。

## 【0030】

式（3）の化合物のジアゾ化はそれ自体公知の方法で実施され、たとえば無機酸媒質中、例えば-5～30℃、好ましくは5～15℃の温度で亜硝酸塩、たとえば亜硝酸ナトリウムのごとき亜硝酸アルカリ金属塩を使用して実施される。式（3）の化合物のジアゾ化物

と4-アミノ-5-ナフトール-1,7-ジスルホン酸とのカップリングもそれ自体公知の条件で実施される。水性または水性有機媒体中、例えば-5~30℃、好ましくは5~25℃の温度ならびに酸性から中性のpH値で行うことが有利である。カップリング浴は酸性化するが、好ましくは酸性から弱酸性のpH値、たとえばpH1~4で実施される。このpH値の調整は塩基の添加によって実施される。塩基としては、たとえば水酸化リチウム、水酸化ナトリウムのごときアルカリ金属水酸化物、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムのごときアルカリ金属炭酸塩、酢酸ナトリウムのごとき酢酸塩、アンモニアまたは有機アミンなどが使用できる。式(3)の化合物と4-アミノ-5-ナフトール-1,7-ジスルホン酸とは、ほぼ化学量論量で用いる。

### 【0031】

2-アミノ-5-ニトロベンゼンスルホン酸のジアゾ化もそれ自体公知の方法で実施され、たとえば無機酸媒質中例えは-5~30℃、好ましくは0~15℃の温度で亜硝酸塩、たとえば亜硝酸ナトリウムのごとき亜硝酸アルカリ金属塩を使用して実施される。2-アミノ-5-ニトロベンゼンスルホン酸のジアゾ化物と式(4)の化合物のカップリングもそれ自体公知の条件で実施される。水性または水性有機媒体中、例えば-5~30℃、好ましくは10~25℃の温度ならびに弱酸性からアルカリ性のpH値で行うことが有利である。好ましくは弱酸性から弱アルカリ性のpH値、たとえばpH5~10で実施され、pH値の調整は塩基の添加によって実施される。塩基としては、たとえば水酸化リチウム、水酸化ナトリウムのごときアルカリ金属水酸化物、炭酸リチウム、炭酸ナトリウムまたは炭酸カリウムのごときアルカリ金属炭酸塩、酢酸ナトリウムのごとき酢酸塩、あるいはアンモニアまたは有機アミンなどが使用できる。2-アミノ-5-ニトロベンゼンスルホン酸と式(4)の化合物は、ほぼ化学量論量で用いる。

### 【0032】

式(5)の化合物の加水分解による式(6)の化合物の製造も、それ自体公知の方法で実施される。有利には水性アルカリ性媒質中で加熱する方法であり、たとえば式(5)の化合物を含有する溶液に水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムを加えpHを9.5以上としたのち、例えは20~150℃の温度、好ましくは30~100℃の温度に加熱することによって実施される。このとき反応溶液のpH値は9.5~11.5に維持することが好ましい。このpH値の調整は塩基の添加によって実施される。塩基は前記したものを用いることができる。

### 【0033】

一般式(7)の化合物のジアゾ化もそれ自体公知の方法で実施され、たとえば無機酸媒質中例えは-5~30℃、好ましくは0~15℃の温度で亜硝酸塩、たとえば亜硝酸ナトリウムのごとき亜硝酸アルカリ金属塩を使用して実施される。一般式(7)の化合物のジアゾ化物と式(6)の化合物のカップリングもそれ自体公知の条件で実施される。水性または水性有機媒体中、例えは5~40℃、好ましくは10~25℃の温度ならびに弱酸性からアルカリ性のpH値で行うことが有利である。好ましくは中性からアルカリ性のpH値、たとえばpH6~10で実施され、pH値の調整は塩基の添加によって実施される。塩基としては、たとえば水酸化リチウム、水酸化ナトリウムのごときアルカリ金属水酸化物、炭酸リチウム、炭酸ナトリウムまたは炭酸カリウムのごときアルカリ金属炭酸塩、酢酸ナトリウムのごとき酢酸塩、あるいはアンモニアまたは有機アミンなどが使用できる。一般式(6)と(7)の化合物は、ほぼ化学量論量で用いる。

### 【0034】

本発明による一般式(1)で示されるトリスアゾ化合物またはその塩（以下断りの無い限り化合物又はその塩を単に化合物と記す。）は、カップリング反応後、鉄酸の添加により遊離酸の形で単離する事ができ、これから水または酸性化した水による洗浄により無機塩を除去する事が出来る。次に、この様にして得られる低い塩含有率を有する酸型色素は、水性媒体中で所望の無機又は有機の塩基により中和することで対応する塩の溶液とすることが出来る。無機の塩基の例としては、例えは水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物、水酸化アンモニウム、あるいは炭酸リチウム

、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩などが挙げられ、有機の塩基の例としては、有機アミン、例えばジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミンなどがあげられるがこれらに限定されるものではない。

[0035]

本発明のインク組成物について説明する。本発明の前記一般式（1）で表されるトリシアゾ化合物を含む水性組成物は、セルロースからなる材料を染色することが可能である。また、その他カルボンアミド結合を有する材料にも染色が可能で、皮革、織物、紙の染色に幅広く用いることができる。一方、本発明の化合物の代表的な使用法としては、液体の媒体に溶解してなるインク組成物が挙げられる。

[0036]

前記一般式（1）で示される本発明のトリスアゾ化合物を含む反応液は、インク組成物の製造に直接使用する事が出来る。しかし、まずこれを乾燥、例えばスプレー乾燥させて単離するか、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化カルシウム、硫酸ナトリウム等の無機塩類によって塩析するか、塩酸、硫酸、硝酸等の鉱酸によって酸析するか、あるいは前記した塩析と酸析を組み合わせた酸塩析することによって本発明のアゾ化合物を取り出し、次にこれをインク組成物に加工することもできる。

[0037]

本発明のインク組成物は、一般式（1）で示される本発明のアゾ化合物を通常0.1～2質量%、好ましくは1～10質量%、より好ましくは2～8質量%含有し、水を主要な媒体とする組成物である。本発明のインク組成物には、さらに水溶性有機溶剤を例えば0～30質量%、インク調製剤を例えば0～5質量%含有していても良い。なお、インク組成物のpHとしては、保存安定性を向上させる点で、pH 5～11が好ましく、pH 7～10がより好ましい。また、着色組成物の表面張力としては、25～70 mN/mが好ましく、25～60 mN/mがより好ましい。さらに、着色組成物の粘度としては、30 mPa·s以下が好ましく、20 mPa·s以下がより好ましい。

[0038]

本発明のインク組成物は、前記の一般式（1）で示されるトリスアゾ化合物を水または水溶性有機溶剤（水と混和可能な有機溶剤）に溶解し、必要に応じインク調製剤を添加したものである。本発明のインク組成物のpHは5～11程度が好ましい。このインク組成物をインクジェットプリンタ用のインクとして使用する場合、本発明の化合物として金属陽イオンの塩化物、硫酸塩等の無機物の含有量が少ないものを用いるのが好ましく、その含有量の目安は例えば1質量%以下（対色素原体）程度である。無機物の少ない本発明の化合物を製造するには、例えば逆浸透膜による通常の方法又は本発明の化合物の乾燥品あるいはウェットケーキをメタノール等のアルコール及び水の混合溶媒中で攪拌し、濾過、乾燥するなどの方法で脱塩処理すればよい。

[0039]

ル等のポリオール（トリオール）、エチレングリコールモノメチルエーテルまたはエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル又はジエチレングリコールモノエチルエーテル又はトリエチレングリコールモノメチルエーテル又はトリエチレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールの（C1～C4）アルキルエーテル、 gamma-ブチロラクトンまたはジメチルスルホキシド等があげられる。これらの有機溶剤は単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

#### 【0040】

前記インク組成物の調製において用いられるインク調製剤は、例えば防腐防黴剤、pH調整剤、キレート試薬、防錆剤、水溶性紫外線吸収剤、水溶性高分子化合物、染料溶解剤、酸化防止剤、界面活性剤などがあげられる。

#### 【0041】

前記防黴剤としては、デヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン及びその塩等が挙げられる。これらは着色組成物中に0.02～1.00質量%使用するのが好ましい。

#### 【0042】

防腐剤としては、例えば有機硫黄系、有機窒素硫黄系、有機ハロゲン系、ハロアリルスルホン系、ヨードプロパギル系、N-ハロアルキルチオ系、（ダブリ）ニトリル系、ピリジン系、8-オキシキノリン系、ベンゾチアゾール系、インチアゾリン系、ジチオール系、ピリジンオシキド系、ニトロプロパン系、有機スズ系、フェノール系、第4アンモニウム塩系、トリアジン系、チアジン系、アニリド系、アダマンタン系、ジチオカーバメイト系、ブロム化インダノン系、ベンジルブロムアセテート系、無機塩系等の化合物が挙げられる。有機ハロゲン系化合物としては、例えばペンタクロロフェノールナトリウムが挙げられ、ピリジンオシキド系化合物としては、例えば2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウムが挙げられ、無機塩系化合物としては、例えば無水酢酸ソーダが挙げられ、イナトリウムが挙げられ、インチアゾリン系化合物としては、例えば1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、2-*n*-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンマグネシウムクロライド、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンカルシウムクロライド、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンカルシウムクロライド等が挙げられる。その他の防腐防黴剤として、ソルビン酸ソーダ、安息香酸ナトリウム等があげられる。

#### 【0043】

pH調整剤としては、調合されるインクに悪影響を及ぼさずに、インクのpHを例えば5～11の範囲に制御できるものであれば任意の物質を使用することができる。その例として、例えばジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミンなどのアルカノールアミン、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物、水酸化アンモニウム（アンモニア）、あるいは炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩、酢酸カリウム、ケイ酸ナトリウム、リン酸二ナトリウム等の無機塩基などが挙げられる。

#### 【0044】

キレート試薬としては、例えばエチレンジアミン四酢酸ナトリウム、ニトリロ三酢酸ナトリウム、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸ナトリウム、ジエチレントリアミン五酢酸ナトリウム、ウラシル二酢酸ナトリウムなどがあげられる。

#### 【0045】

防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオグルコール酸アンモニウム、ジイソプロピルアンモニウムナイトライト、四硝酸ベンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムナイトライトなどがあげられる。

#### 【0046】

水溶性紫外線吸収剤としては、例えばスルホン化したベンゾフェノン系化合物、ベンゾト

リアゾール系化合物、サリチル酸系化合物、桂皮酸系化合物、トリアジン系化合物が挙げられる。

**【0047】**

水溶性高分子化合物としては、ポリビニルアルコール、セルロース誘導体、ポリアミン、ポリイミン等があげられる。

**【0048】**

染料溶解剤としては、例えば $\epsilon$ -カプロラクタム、エチレンカーボネート、尿素などが挙げられる。

**【0049】**

酸化防止剤としては、例えば、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができます。前記有機系の褪色防止剤としては、ハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、複素環類、等が挙げられる。

**【0050】**

界面活性剤としては、例えばアニオン系、カチオン系、ノニオン系などの公知の界面活性剤が挙げられる。アニオン界面活性剤としてはアルキルスルホン酸、アルキルカルボン酸塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、N-アシルアミノ酸およびその塩、N-アシルメチルタウリン塩、アルキル硫酸塩ポリオキシアルキルエーテル硫酸塩、アルキル硫酸塩ポリオキシエチレンアルキルエーテル磷酸塩、ロジン酸石鹼、ヒマシ油硫酸エステル塩、ラウリルアルコール硫酸エステル塩、アルキルフェノール型磷酸エステル、アルキル型磷酸エステル、アルキルアリルスルホン塩酸、ジエチルスルホ琥珀酸塩、ジエチルヘキルシルスルホ琥珀酸ジオクチルスルホ琥珀酸塩などが挙げられる。カチオン界面活性剤としては2-ビニルピリジン誘導体、ポリ4-ビニルピリジン誘導体などがある。両性界面活性剤としてはラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ヤシ油脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ポリオクチルポリアミン、エチルグリシンその他イミダゾリン誘導体などがある。ノニオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシアリルキルアルキルエーテルなどのエーテル系、ポリオキシエチレンオレイン酸、ポリオキシエチレンオレイン酸エステル、ポリオキシエチレンジステアリン酸エステル、ソルビタンラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレート、ポリオキシエチレンモノオレエート、ポリオキシエチレンステアレートなどのエステル系、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシニ-4, 7-ジオール、3, 6-ジメチル-4-オクチン-3, 6-ジオール、3, 5-ジメチル-1-ヘキシン-3オールなどのアセチレングリコール系(例えば、日信化学社製サーフィノール104、105、82、465、オルフイン $\pm$ TGなど)、などが挙げられる。これらのインク調製剤は、単独もしくは混合して用いられる。

**【0051】**

本発明のインク組成物は前記各成分を任意の順序で混合、攪拌することによって得られる。得られたインク組成物は雑物を除く為にメンブランフィルター等で濾過を行ってもよい。また、黒の色味を調整するため、種々の色相を有する他の色素を混合してもよい。その場合、本発明の一般式(1)で示されるアゾ化合物以外に、他の色相を有する黒色や、イエロー色、マゼンタ色、シアン色、その他の色の色素を混合して用いることができる。

**【0052】**

本発明のインク組成物は、各種分野において使用することができるが、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録インク等に好適であり、該インク組成物を含有してなるインクジェット用インクとして用いることが、特に好ましく、後述する本発明のインクジェッ

ト記録方法において好適に使用される。

#### 【0053】

次に、本発明のインクジェット記録方法について説明する。本発明のインクジェット記録方法は、前記インク組成物を含有してなるインクジェット用インクを用いて記録を行うことを特徴とする。本発明のインクジェット記録方法においては、前記インク組成物を含有してなるインクジェット用インクを用いて受像材料に記録を行うが、その際に使用するインクノズル等については特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。インクジェット記録方法には各種多様の方法があるが大略（A）連続式と（B）オンデマンド式があり、オンデマンド式には（B-1）ピエゾ式（ピエゾ素子の振動圧力を利用する）と（B-2）サーマル式（インクを加熱して発生する気泡圧力を利用する）がある。

#### 【0054】

本発明の着色体は前記の本発明の化合物又はこれを含有するインク組成物で着色されたものであり、より好ましくは本発明のインク組成物を用いてインクジェットプリンタによつて着色されたものである。着色されうるものとしては、例えば紙、フィルム等の情報伝達用シート、繊維や布（セルロース、ナイロン、羊毛等）、皮革、カラーフィルター用基材等が挙げられる。情報伝達用シートとしては、表面処理されたもの、具体的には紙、合成紙、フィルム等の基材にインク受容層を設けたものが好ましい。インク受容層には、例えば上記基材にカチオン系ポリマーを含浸あるいは塗工することにより、また多孔質シリカ、アルミナゾルや特殊セラミックスなどのインク中の色素を吸収し得る多孔性白色無機物をポリビニルアルコールやポリビニルピロリドン等の親水性ポリマーと共に上記基材表面に塗工することにより設けられる。このようなインク受容層を設けたものは通常インクジェット専用紙（フィルム）、光沢紙（フィルム）等と呼ばれ、例えば代表的な市販品としてはピクトリコ（旭硝子（株）製）、プロフェッショナルフォトペーパー、スーパーフォトペーパー、マットフォトペーパー（いずれもキヤノン（株）製）、PM写真用紙（光沢）、PMマット紙（いずれもセイコーホーリン（株）製）、プレミアムプラスフォト用紙、プレミアム光沢フィルム、フォト用紙（いずれも日本ヒューレット・パッカード（株）製）フォトライクQP（コニカ（株）製）等がある。なお、普通紙も利用できることはもちろんである。

#### 【0055】

本発明のトリスアゾ化合物は水溶解性に優れ、トリスアゾ化合物を含有する本発明のインク組成物は長期間保存後の結晶析出、物性変化、色変化等もなく、貯蔵安定性が良好である。又、本発明のアゾ化合物を含有する記録用ブラックインク液は、インクジェット記録用、筆記具用として用いられ、普通紙及びインクジェット専用紙に記録した場合に印字濃度の高い黒色を呈し、さらに耐オゾンガス性、耐光性に優れている。

#### 【実施例】

#### 【0056】

以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例によって何ら限定されるものではない。尚、本文中「部」及び「%」とあるのは、特別の記載のない限り質量基準である。

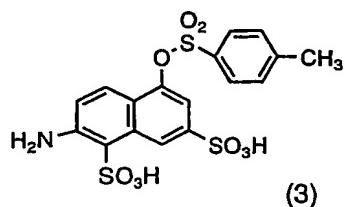
#### 【0057】

##### 実施例1

(1) 2-アミノ-5-ナフトール-1, 7-ジスルホン酸20. 1部とp-トルエンスルホニルクロライド12. 6部とをpH8. 0~8. 5、70℃で1時間反応させた後、酸性にて塩析、ろ過して得られる下記式(3)の化合物28. 4部を水300部中に、炭酸ナトリウムでpH6. 0~8. 0に調製しながら溶解し、35%塩酸18. 7部の添加後、0~5℃とし、40%亜硝酸ナトリウム水溶液10. 7部を添加し、ジアゾ化した。

#### 【0058】

## 【化11】

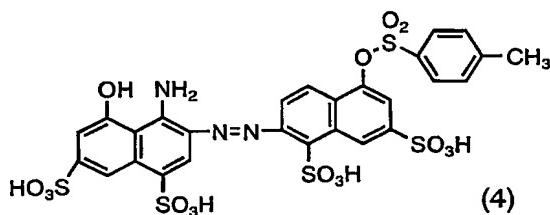


## 【0059】

このジアゾ懸濁液に4-アミノ-5-ヒドロキシナフタレン-1, 7-ジスルホン酸 1.9. 1部を水200部に懸濁した液を添加した後、10～20℃で溶液のpH値を炭酸ナトリウムにて2.4～2.8に保持しながら12時間攪拌した。攪拌後pH値を炭酸ナトリウムにて7.0～8.5として溶解し、下記式(4)のモノアゾ化合物を含む溶液を得た。

## 【0060】

## 【化12】

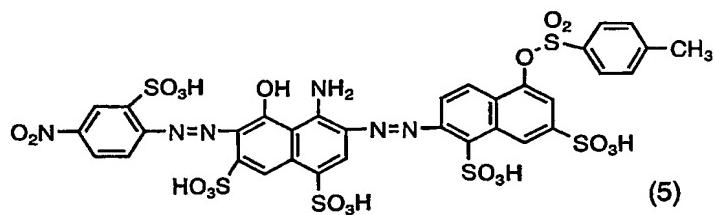


## 【0061】

(2) 水150部に4-ニトロアニリン-2-スルホン酸ナトリウム14.4部を溶解し、ここに0～5℃で35%塩酸18.8部、40%亜硝酸ナトリウム水溶液10.6部を添加しジアゾ化した。このジアゾ懸濁液を、上記反応にて得られた式(4)のモノアゾ化合物を含む溶液に10～20℃、溶液のpH値を炭酸ナトリウムにて8.0～9.0に保持しながら滴下した。滴下終了後、15～30℃で2時間、pH8.0～9.0で攪拌し、塩化ナトリウムの添加により塩析し、濾過することで下記式(5)の化合物を含むウェットケーキを得た。

## 【0062】

## 【化13】



## 【0063】

上記で得られたウェットケーキを水400部に溶解し、70℃に加熱後、水酸化ナトリウムにてpH値を10.5～11.0に保持しながら1時間攪拌した。室温まで冷却後、35%塩酸によりpH7.0～8.0とし、塩化ナトリウムを加えて塩析を行い、濾過して下記式(6)の化合物を含むウェットケーキを得た。

## 【0064】

## 【化14】

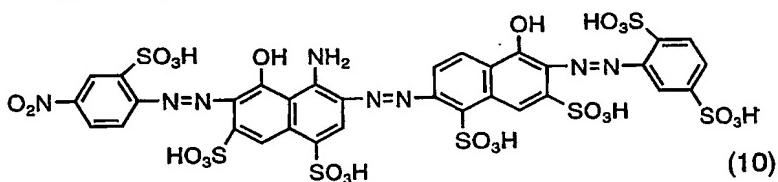


## 【0065】

(3) 水70部に2-アミノベンゼン-1, 4-ジスルホン酸モノナトリウム塩12.2部を水酸化ナトリウムの添加によりpH5.0~7.0として溶解し、ここに0~5℃で35%塩酸12.7部、40%亜硝酸ナトリウム水溶液8.0部を添加しジアゾ化した。このジアゾ懸濁液を水300部に、上記で得られた式(6)の化合物を含むウェットケーキを水酸化ナトリウムでpH8.0~9.0に調製しながら溶解した溶液に、15~30℃、溶液のpH値を炭酸ナトリウムにて8.0~9.0に保持しながら滴下した。滴下終了後、15~30℃で3時間、pH8.0~9.0で攪拌しカップリング反応を完結させた後、塩化ナトリウムを加えて塩析し、濾過した。得られたウェットケーキを水200部に溶解し、メタノール150部及び2-プロパノール350部の添加により晶析、ろ過した。この操作を2回繰り返し、得られたケーキを乾燥して本発明の式(10)の化合物45.0部を得た。この化合物の水中での最大吸収波長( $\lambda_{max}$ )は592nmであり、また水(アンモニアアルカリ性)への溶解度は120g/1以上であった。

## 【0066】

## 【化15】



## 【0067】

## 実施例2

## (A) インクの作製

下記成分を混合することにより本発明のインク組成物を調製し、 $0.45\mu m$ のメンブランフィルターで濾過する事により夾雑物を除いた。また水はイオン交換水を使用した。尚、インク組成物のpHがpH=8~9になるように水、水酸アンモニウムを加えた。

## 【0068】

表2

上記実施例1で得られた化合物	5.0部
グリセリン	5.0部
尿素	5.0部
N-メチル-2-ピロリドン	4.0部
イソプロピルアルコール	3.0部
ブチルカルビトール	2.0部
界面活性剤 (サーフィノール105 日信化学社製)	0.1部
水+水酸化アンモニウム	75.9部
計	100.0部

## 【0069】

この水性インク組成物は、貯蔵中、沈殿分離が生ぜず、また長期間保存後においても物性の変化は生じなかった。

## 【0070】

## (B) インクジェットプリント

上記で得られたそれぞれのインク組成物を使用し、インクジェットプリンタ（商品名 C a n o n 社 BJ-S 6 3 0 ）により、普通紙（キヤノン社 L B P P A P E R L S - 5 0 0 ）、専用光沢紙 PR（キヤノン社 プロフェッショナルフォトペーパー PR - 1 0 1 ）及び専用光沢紙 PM（E P S O N 社 PM写真用紙（光沢） K A 4 2 0 P S K）の3種の紙にインクジェット記録を行った。

印刷の際は、反射濃度が数段階の階調が得られるように画像パターンを作り、ハーフトーンの黒色印字物を得た。印刷時はグレースケールモードを用いているため、黒色記録液以外のイエロー、シアン、マゼンタの各記録液は併用されていない。以下に記する試験方法のうち、測色機を用いて評価する項目である印字濃度評価では、印刷物の反射濃度D値を測色する際に、このD値が最も高い部分を用いた。また、同様に測色機を用いて評価する項目である耐光性試験、耐オゾンガス性試験の測定の際には、試験前の印刷物の反射濃度D値が1.0に最も近い階調部分を用いて測定を行った。

このインクを用いて、普通紙を1日10枚ずつ1ヶ月プリントを実施したが、カスレなどをまったく生ぜず良好なプリントが維持できた。

## 【0071】

## (C) 記録画像の評価

本発明の水性インク組成物による記録画像につき、印字濃度、耐光性試験後の色相変化、耐オゾンガス性試験後の色相変化3点について評価を行った。尚、耐オゾンガス性試験は、専用光沢紙 P R , PMについてのみ行った。その結果を（表3）に示した。試験方法は下記に示した。

## 【0072】

## 1) 印字濃度評価

記録画像の色相濃度はG R E T A G · S P M 5 0 （G R E T A G社製）を用いて測色し、印字濃度D値を算出した。以下に判定基準を示す。

- 普通紙：1.2 ≤ D 光沢紙：2.0 ≤ D
- △ 普通紙：1.0 ≤ D < 1.2 光沢紙：1.8 ≤ D < 2.0
- × 普通紙：D < 1.0 光沢紙：D < 1.8

## 2) 耐光性試験

キセノンウェザオメーターC i 4 0 0 0 （A T L A S社製）を用い、印刷サンプルに0.36W／平方メートルの照度で50時間照射した。試験終了後上記の測色システムを用いて試験前後の色相濃度の残存率を測定した。判定は以下を目安に行った。

- 残存率：95%以上
- △ 残存率：95%未満で90%以上
- × 残存率：90%未満

## 3) 耐オゾンガス性試験

オゾンウェザーメーター（スガ試験機社製）を用いてオゾン濃度を40ppm、湿度60%RH、温度24℃で印刷サンプルを6時間放置した。試験終了後上記の測色システムを用いて試験前後の△E（色差）を測定した。判定は以下を基準に行った。

- 試験時間6時間で△Eが1.5未満
- △ 試験時間6時間で△Eが1.5以上で3.0未満
- × 試験時間6時間で△Eが3.0以上

## (D) 溶解度

染料を秤取し、120、100、80、60g／lの各濃度の水溶液を調整した。水はイオン交換水を用い、アンモニア水にてPH9～9.5に調整した。これを常温にて超音波槽にて5分処理した。東洋ろ紙N o . 1 3 1 にこれをスポットし、乾燥後の表面を観察し、溶解度を判定した。スポットが均一で不溶物が観察されないものは溶解していると判断した。スポットが不均一で不溶物が観察されるものは溶解していないと判断した。結果を（表3）に示した。

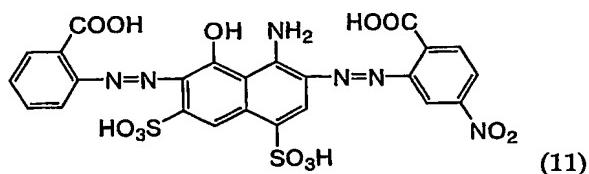
## 【0073】

## 比較例 1

比較対象として水溶性インクジェット用色素として、特許文献3の表1-1の1の色素（下記式(11)）を実施例2と同様のインク組成でインク組成物を調製した。溶解度および得られた記録画像の印字濃度評価、耐光性評価、耐オゾンガス性評価の結果を（表3）に示した。

【0074】

【化16】

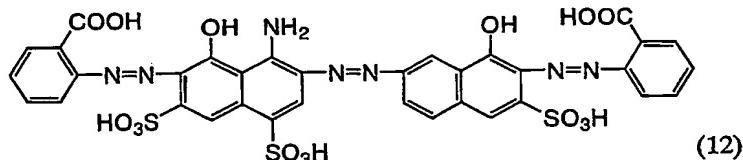


## 比較例 2

同様に、比較対象として水溶性インクジェット用色素として、特許文献3の実施例1で説明される色素AN-250（下記式(12)）を実施例2と同様のインク組成でインク組成物を調製した。溶解度および得られた記録画像の印字濃度評価、耐光性評価、耐オゾンガス性評価の結果を（表3）に示した。

【0075】

【化17】



【0076】

(表3)

	溶解度 (g/1)	印字濃度	耐光性	耐オゾンガス性
実施例2 (式(10))	120	○	○	-
普通紙		○	○	△
専用光沢紙P R		○	○	○
専用光沢紙P M		○	○	
比較例1 (式(11))	60以下	○	△	-
普通紙		○	△	×
専用光沢紙P R		○	○	△
専用光沢紙P M		○	○	
比較例2 (式(12))	60	○	△	-
普通紙		○	△	×
専用光沢紙P R		○	△	×
専用光沢紙P M		○	○	×

【0077】

(表3)より、又本発明のアゾ化合物を含有するインク組成物は印字濃度が高く、比較例1、2と比べて耐光性、耐オゾンガス性が優れていることがわかる。また本発明のトリス

アゾ化合物は溶解度が高く、安定な高濃度のインクが設計できることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0078】

本発明のトリスアゾ化合物を含有するインク組成物はインクジェット記録用、筆記用具用ブラックインクとして好適に用いられる。

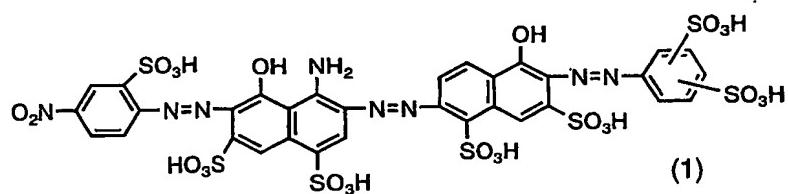
【書類名】要約書

【要約】

【課題】インクジェット記録用、筆記用具用として用いた場合、記録物の耐光性、耐オゾンガス性、耐湿性の堅牢度がすぐれ、かつ溶解性に優れているため記録液としての保存安定性が良好な黒色の化合物及びそれを含有するインク組成物の提供。

【解決手段】下記式(1)で表されるトリスアゾ化合物またはその塩、それを含有するインク組成物

【化1】



## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願2004-292599
受付番号	50401699897
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成16年10月 6日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

【提出日】 平成16年10月 5日

特願2004-292599

出願人履歴情報

識別番号

[000004086]

1. 変更年月日

1990年 8月 9日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

氏 名

日本化薬株式会社

# **Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)**

International application number: PCT/JP04/017556

International filing date: 26 November 2004 (26.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-292599  
Filing date: 05 October 2004 (05.10.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 04 February 2005 (04.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in  
compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

**BLACK BORDERS**

**IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

**FADED TEXT OR DRAWING**

**BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

**SKEWED/SLANTED IMAGES**

**COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

**GRAY SCALE DOCUMENTS**

**LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

**REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

**OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**